



F10000959058

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

95905

C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 04 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 01B 25/234

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	942947
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.06.94
(24) Alkuperä - Löpdrag	20.06.94
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.12.95
(44) Nähtävöksiäns ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.12.95

(71) Hakija - Sökande

1. Kemira Chemicals Oy, PL 330, 00101 Helsinki, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Weckman, Anders, Mikkeliäntie 15 D 8, 02770 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Välimaa, Kaisu/Kemira Group

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Fosforihapon puhdistusmenetelmä  
Förfarande för rening av fosforsyra

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB B 1166102 (C 01B 25/18)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu epäpuhtaan märkämenetelmällä valmistetun fosforihapon puhdistusmenetelmään. Puhdistettava happo väkevöidään 58-68 %ksi  $P_2O_5$ -hapoksi kuumentamalla. Epäpuhtaudet poistuvat haposta kiteytymällä, yhdisteenä  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2PO_4$ , jossa  $M^{2+}$  on kahdenarvoinen metalli-ioni epäpuhtaus ja jossa n voi vaihdella 2-5.

Uppfinningen avser ett förfarande för rening av en med vätförfarande framställd oren fosforsyra. Syran, som skall renas, koncentreras till 58-68 %  $P_2O_5$ -halt genom uppvärmning. Föroreningarna utkristalliserar ur syran som en  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2PO_4$  förening, där  $M^{2+}$  är en tvåvärd metalljon-förorening och n kan variera mellan 2 och 5.

**Fosforihapon puhdistusmenetelmä**

Keksintö kohdistuu menetelmään epäpuhtauksien poistamiseksi märkämenetelmällä valmistetusta fosforihaposta.

5

Fosforihappoa voidaan valmistaa märkämenetelmällä antamalla mineraalihapon, useimmiten rikkihapon, reagoida kalsiumfosfaattirikasteen kanssa, jolloin syntyy laimeaa, noin 30 %  $P_2O_5$ :tä sisältävää fosforihappoa sekä kalsiumsulfaattisakkaa.

10

Suodatuksen jälkeen happo sisältää monenlaisia anionisia epäpuhtauksia, kuten sulfaattia ja fluoriyhdisteitä sekä kationisia epäpuhtauksia, joista merkittävimmät ovat rauta, alumiini, magnesium ja kalsium sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien määrä ja laatu ovat riippuvaisia ennen kaikkea raaka-aineena käytetystä raakafosfaatista.

15

Laimea happo väkevöidään haihduttamalla väkevyyteen 50-70 %  $P_2O_5$ , jolloin haihtuvat epäpuhtaudet, kuten fluoriyhdisteet suurimmaksi osaksi erottuvat haihtuvan vesihöyryn mukana, mutta muiden epäpuhtauksien pitoisuudet lisääntyvät.

20

Märkäfosforihapon puhdistamiseksi on kehitetty monenlaisia puhdistusmenetelmiä, jotta epäpuhtauksien pitoisuudet voitaisiin alentaa sellaiselle tasolle, että happoa voitaisiin käyttää muihinkin tarkoituksiin kuin lannoitteiden valmistukseen. Tunnettuja puhdistusmenetelmiä ovat mm. liuotinuutto, liuottimen avulla saostaminen, epäsuorapuhdistus ja ioninvaihtomenetelmät. Näiden tunnettujen menetelmien haittapuole-  
na on menetelmien kalleus.

25

Epäpuhtautena esiintyvää magnesiumia on tunnetusti saostettu esimerkiksi fluorivetyhapon tai piifluorivetyhapon avulla. US patenttijulkaisusta 4 248 843 tunnetetaan fosforihapon puhdistusmenetelmä, jossa epäpuhtautena esiintyvä magnesium-ioni saostetaan pyrofosfaattina. Menetelmän haittana on korkeammissa väkevyyksissä ilmenevä korkea viskositeetti, joka vaikeuttaa pyrofosfaatin kiteytymistä ja kiteiden erotusta.

30

35

Kit ytyvä magnesiumpyrofosfaatti ei ole biologisesti aktiivista, joten sillä ei ole sellaisenaan hyötykäyttöä, vaan yhdiste vaatii hydrolysoimista kelvataksaan lannoitteeksi tai eläinrehuihin.

5

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena onkin tuottaa erittäin puhdasta fosforihappoa edullisin kustannuksin. Lisäksi keksinnön tavoitteena on saada epäpuhtautena esiintyvät metalli-ioni saostetuna sellaisina yhdisteinä, joilla on hyötykäyttöä teollisesti.

10

Keksinnön mukaan on nyt havaittu, että fosforihapossa olevat epäpuhtaudet voidaan saostaa yhdisteenä, joka kiteytyy jo alhaisemmillä fosforihapon väkevyysalueilla kuin tunnetuissa menetelmissä. Lisäksi on havaittu, mikäli menetelmässä käytetty lähtöhappo ei sisällä haitallisena pidettyjä epäpuhtauksia, esimerkiksi kadmiumia, että menetelmä tarjoaa lisäedun. Nimittäin epäpuhtautena syntyvä jäteyhdiste voidaan käyttää hyödyllisenä raaka-aineena teollisuudessa. Näin menetelmän avulla erotetuista epäpuhtausyhdisteistä ei tule ympäristöhaittoja.

15

20

Keksinnön mukaisen menetelmän pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

25:

Keksinnön mukaisesti on näin ollen ensisijaisesti aikaansaatu menetelmä märkämenetelmällä valmistetun fosforihapon puhdistamiseksi kahdenarvoisista metalli-ioneista. Menetelmässä lannoite- tai suodinhappolaatuinen fosforihappo väkevöidään kuumentamalla  $P_2O_5$ -pitoisuuteen 58-68 %. Epäpuhtautena esiintyvät kahdenarvoiset metalli-ionit saadaan kiteytymään haponoseosta jäädyttämällä yhdisteenä  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2PO_4$ , missä metalli-ionit esiintyvät  $M^{2+}$ :na ja assosioituneiden fosforihappomolekyylien lukumäärä n on 2-5.

30

35

Lähtöhappona voidaan käyttää märkämenetelmällä saatua fosforihappoa, jonka  $P_2O_5$ -pitoisuus voi olla noin 20-60 %, tyypil-

lisesti 30 %  $P_2O_5$ , tai 50 %  $P_2O_5$ . Tälläisen fosforihapon sulfaattipitoisuus vaihtelee tyypillisesti 2-4 %  $SO_4$ .

5 Märkämenetelmällä valmistettu fosforihappo sisältää erilaisia anionisia, kationisia ja orgaanisia epäpuhtauksia, joiden pitoisuudet vaihtelevat riippuen fosfaattirikasteen alkupe-  
räästä, josta happo on valmistettu.

10 Siilinjärven fosfaattirikasteesta märkämenetelmällä valmis-  
tettu  $P_2O_5$ -happo (väk. 52 %) tyypillisesti sisältää kationi-  
sista, metallisista epäpuhtauksista noin 0,1 % Al, 1,0 % Mg  
ja 0,5 % Fe, sen sijaan Marokosta saadusta rikasteesta val-  
mistettu  $P_2O_5$ -happo (väk. 55 %) tyypillisesti sisältää noin  
0,8 % Al, 0,6 % Mg ja 0,8 % Fe.

15 Keksinnön mukaisen menetelmän avulla on mahdollista puhdistaa  
myös sellaista fosforihappoa, jota on käytetty metallien  
pintakäsittelyyn, koska tällainen fosforihappo sisältää epä-  
puhtautena mm. kahdenarvoisia metalli-ioneja.

20 Keksinnön mukaisen menetelmän avulla on mahdollista alentaa  
fosforihapon kationisia metalli-ionipitoisuuksia lähes täy-  
dellisesti tai ainakin hyväksyttävälle tasolle. Menetelmän  
avulla on onnistuttu alentamaan mm. seuraavien metalli-ionien  
pitoisuuksia, kuten Mg, Fe, Ca, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Pb ja  
25 Ni.

Muodostunut kiteinen yhdiste ei röntgendiffraktiospektrien  
mukaan ole magnesiumpyrofosfaattia tai kidevedetöntä monomag-  
nesiumfosfaattia. Kun kiteitä pestään etanolilla osa fosfori-  
30 haposta liukenee ja röntgendiffraktiospektrillä voitiin tun-  
nistaa  $Mg(H_2PO_4)_2$  ja  $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  yhdisteinä. Analyysien pe-  
rusteella kiteinen ortofosfaatti,  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_3PO_4$ , sisältää  
pääasiassa kahdenarvoisia kationeja ja siihen on assosioitu-  
nut fosforihappomolekyylejä ( $n=2-5$ ).

Kit ytyneet m talliyhdistekit t voidaan erottaa fosforihaposta sinänsä tunnetuilla menetelmillä, kuten linkoamalla, painesuodattamalla, imusuodattamalla tai laskeuttamalla.

- 5 Keksinnön mukaisesti on edullista poistaa sulfaatti haposta ennen hapon väkevöintiä. Sulfaatin poistaminen ei kuitenkaan ole välttämätöntä. Sulfaatti voidaan poistaa esimerkiksi suoraan fosforihaposta saostamalla kipsinä kalsiumsuolalla. On kuitenkin havaittu, että sulfaattipitoisuuden alentaminen
- 10 mahdollistaa alhaisempien lämpötilojen käyttämisen hapon väkevöimisvaiheessa kuin ilman sulfaattipitoisuuden alentamista.

- 15 Menetelmä myös mahdollistaa fosforihaposta kiteytyneen jäteyhdisteen käyttämisen raaka-aineena teollisuudessa. Niukasti raskasmetallia sisältävästä raakafosfaatista valmistetusta fosforihaposta kiteytettyä magnesiumfosfaattia voidaan käyttää esimerkiksi eläinrehuissa ja lannoiteteollisuuden raaka-aineena. Eläinrehukäytön kannalta on edullista, että kiteiden
- 20 haitallisten ionien (F, As, Al ja Cr) pitoisuudet pienenevät ja hyödyllisten hivenaineiden (Fe, Mn, Zn ja Cu) pitoisuudet kasvavat suhteessa syötehapon pitoisuuksiin.

- 25 On myös havaittu, kun puhdistettua happoa stabiloidaan, esimerkiksi seisottamalla muutama vuorokausi tai laimentamalla, jälkikiteytyminen voidaan estää.

- 30 Keksintöä kuvataan seuraavassa lähemmin suoritusesimerkkien avulla. On kuitenkin selvää, että keksinnön erilaiset sovellutukset eivät rajoitu jäljempänä esimerkkeinä esitettyyn, vaan voidaan vaihdella oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

Esim rkki 1

Lannoitelaatuinen fosforihappo (Siilinjärvi) väkevöitiin (150 °C, 65 mm Hg) väkevyyteen 67,5 %  $P_2O_5$ . Syötehapossa oli 2,76 %  $SO_4$ . Lämpötilassa 53 °C lisättiin 2 % siementä väkevöidyn hapon massasta. Vuorokauden kuluttua slurryn jäähdyytyä 22 °C:een, kiteet erotettiin sentrifuugilla ja yhdiste varmennettiin röntgendiffraktiospektrillä. Syöte- ja tuotehapon laatu on esitetty taulukossa 1.

10 Taulukko 1

	$P_2O_5$ -%	F-%	Mg-%	Fe-%
Syöte	67,5	0,21	1,5	0,58
Tuote	66,9	0,20	0,15	0,47

15 Esimerkki 2

Siilinjärvien suodinhaposta (25,6 %  $P_2O_5$ ) ja lannoitehaposta (51,3 %  $P_2O_5$ ) valmistettiin seos (40 %  $P_2O_5$ ) josta sulfaattitasoa alennettiin lisäämällä kalsiumia. Tämä lannoitelaatuinen fosforihappo, jossa sulfaattitaso oli alennettu (0,2 %  $SO_4$ ), väkevöitiin väkevyyteen 64 %  $P_2O_5$ . Siemenet (2 %) lisättiin lämpötilassa 90 °C ja kiteet erotettiin vuorokauden kuluttua slurryn jäähdyyttyä lämpötilaan 25 °C. Syöte- ja tuotehapon sekä kiteiden analyysit ovat taulukossa 2.

Taulukko 2

	Suodinhappo	Lannoitehappo	Puhdistettuhappo	Mg-fosfaatti
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -%	25.6	51.3	63.6	64.8
F-%	1.8	0.45	0.11	0.087
SO <sub>4</sub> -%	1.5	1.6	0.09	0.96
Mg-%	0.5	1.1	0.47	4.2
Fe-%	0.28	0.56	0.67	0.72
Ca-%	0.35	0.027	0.08	0.46
Al-%	0.091	0.14	0.17	0.038
Mn-ppm	230	490	2	2600
Zn-ppm	25	49	12	220
Cd-ppm	0.4	0.7	0.4	2
As-ppm	2.8	2.9	0.2	<0.2
Cu-ppm	4.6	4	<1	<1
Pb-ppm	<4	<4	4.4	<4
Ni-ppm	1.2	3.1	<1	

Esimerkki 3

Lannoitelaatuudesta fosforihaposta (40 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Siilinjärvi), jossa sulfaattitaso oli alennettu (0,66 % SO<sub>4</sub>), pelkistettiin n. 95 % raudasta kahdenarvoiseksi ja väkevöitiin väkevyyteen 57,9 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tässä väkevyydessä hapossa oli 1,2 % Mg ja 0,53 % Fe. Lisäväkevöintien jälkeen noin 80 % raudasta oli edelleen pelkistynyt. Kiteet erotettiin ja syntyneet tuotehapot analysoitiin yhden vuorokauden ja yhden viikon jälkeen. Analyysitulokset ovat taulukossa 3.

Taulukko 3

	82.5 C	90 C	95 C	100 C	105 C	110 C
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> syöte	57.9	60	61.3	62.8	63.8	64.4
Fe syöte	0.53	0.58		0.59		0.6
Fe tot/1d	0.53	0.37	0.19	0.11	0.09	0.08
Fe 3+/1d	0.05	0.10	0.11	0.10	0.09	0.08
Mg/1d	1.2	1.23	1.15	1.01	0.78	0.51
Fe tot/1wk	0.53	0.23	0.14	0.11	0.1	0.08
Fe 3+/1wk		0.16	0.12	0.11	0.1	0.08
Mg/1wk	1.2	1.18	1.05	0.81	0.55	0.32

Esimerkki 4

Lannoitelaatuinen fosforihappo (Marokko), jossa sulfaattitaso oli alennettu (1,3 %  $\text{SO}_4$ ), väkevöitiin väkevyyteen 64 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Siemenet (1 %) lisättiin lämpötilassa 5 °C ja kiteet erotettiin vuorokauden kuluttua ja yhdiste varmennettiin röntgen-diffraktiospektrillä. Tuotehapon ja kiteiden analyysit ovat esitetty taulukossa 4.

10 Taulukko 4

	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{M}(2+)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n \cdot \text{MH}_3\text{PO}_4$
	MAROKKO	MAROKKO
saanto-%	93.6	6.4
$\text{P}_2\text{O}_5$ -%	64	58.4
F-%	0.13	0.14
$\text{SO}_4$ -%	0.9	7.8 *
Mg-%	0.44	2.4
Fe-%	0.39	0.38
Ca-%	0.21	3.1 *
Al-%	0.22	0.12
Mn-ppm	13	84
Zn-ppm	330	4400
Cr-ppm	420	220
Cd-ppm	10	250
As-ppm	13.3	5.3
Cu-ppm	34	240
Pb-ppm	<0.2	0.4

\* Korkea Ca- ja  $\text{SO}_4$ -pitoisuus on peräisin kipsistä

Esimerkki 5

Lannoitelaatuinen fosforihappo (Siilinjärvi), jossa sulfaatti oli alennettu (0,8 %  $\text{SO}_4$ ), väkevöitiin väkevyyteen 64,2 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Siemenet (1 %) lisättiin lämpötilassa 95 °C ja happo jäähdytettiin viidessä tunnissa lämpötilaan 50 °C. Syöteha-

possa oli 1,5 % Mg ja tuoteha-

possa 0,6 % Mg.



## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä epäpuhtaan märkämenetelmällä valmistetun fosforihapon puhdistamiseksi t u n n e t t u siitä, että puhdistettava fosforihappo väkevöidään 58-68 %:ksi  $P_2O_5$ -hapoksi kuumentamalla, josta haposta epäpuhtaudet poistetaan kiteyttämällä yhdisteenä  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2PO_4$ , jossa  $M^{2+}$  on kahdenarvoinen metalli-ioniepäpuhtaus ja jossa n voi vaihdella 2-5.
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että puhdistettavasta fosforihaposta sulfaatti-ionit poistetaan ennen hapon väkevöintiä.
3. Vaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että väkevöinti suoritetaan 90-150 °C:n lämpötilassa, kun paine on 65 mmHg.
4. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että siemenkidettä lisätään väkevöityyn happoon.
5. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että fosforihaposta poistetaan kiteyttämällä kahdenarvoisia metalli-onia, erityisesti Mg, Fe, Mn, Zn, Cd ja Cu.
6. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että puhdistettava fosforihappo väkevöidään vähintään 61 %:ksi  $P_2O_5$  -hapoksi.
7. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että puhdistettava fosforihappo väkevöidään enintään 65 %:ksi  $P_2O_5$  -hapoksi.
8. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että epäpuhtausyhdisteen kiteytymislämpötila on 0-100 °C, edullisesti 20-90 °C.

9. Vaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä epäpuhtautena kiteytyvien yhdisteiden käyttö lannoitteissa tai eläinrehuissa.

## Patentkrav

1. Förfarande för rening av en med våtförfarande framställd förörenad fosforsyra k ä n n e t e c k n a t av att fosforsyran som skall renas koncentreras till en  $P_2O_5$ -halt av 58-68 % genom uppvärmning och föröreningarna utkristalliseras ur syran som en  $M^{2+}(H_2PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2PO_4$  förening, där  $M^{2+}$  är en tvåvärd metalljon-förening och n kan variera mellan 2 och 5.

2. Förfarande enligt patentkrav 1 k ä n n e t e c k n a t av att sulfat-jonerna reduceras ur den förörenade fosforsyran föresyrans koncentration.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2 k ä n n e t e c k n a t av att koncentreringsen sker vid en temperatur av 90-150 °C och trycket är 65 mmHg.

4. Förfarande enligt något av de ovannämnda patentkraven 1-3 k ä n n e t e c k n a t av att en moderkristall tillsätts till den koncentrerade syran.

5. Förfarande enligt något av de ovannämnda patentkraven 1-4 k ä n n e t e c k n a t av att ur fosforsyran utfälls genom kristallisering tvåvärdade joner speciellt Mg, Fe, Mn, Zn, Cd och Cu.

6. Förfarande enligt något av de ovannämnda patentkraven 1-5 k ä n n e t e c k n a t av att fosforsyran som skall renas koncentreras åtminstone till en  $P_2O_5$ -halt av 61 %.

7. Förfarande enligt något av de ovannämnda patentkraven 1-6 k ä n n e t e c k n a t av att fosforsyran som skall renas koncentreras till högst en  $P_2O_5$ -halt av 65 %.

8. Förfarande enligt något av de ovannämnda patentkraven 1-7 k ä n n e t e c k n a t av att föreningens kristalliserings temperatur är 0-100 °C, lämpligen temperatur är 20-90 °C.

5

9. Förfarande enligt patentkrav 1 k ä n n e t e c k n a t av att de utkristalliserade föreningarna används i gödselmedel och djurfoder.